

# A Study of the Growth, Structure and Optical Properties of a Series of Rare Earth Orthovanadate Single Crystals

著者	寺田 靖子
号	41
学位授与番号	1617
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38551">http://hdl.handle.net/10097/38551</a>

氏名・(本籍)	てら だ やす こ 寺 田 靖 子
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第1617号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	A Study of the Growth, Structure and Optical Properties of a Series of Rare Earth Orthovanadate Single Crystals (希土類オルトバナジウム酸塩の結晶成長, 結晶構造及び光学 特性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教 授 福 田 承 生 教 授 庄 野 安 彦, 教 授 長 瀬 賢 三 助教授 チャニ・バレリーイバノビッチ

## 論 文 目 次

Chapter 1	Introduction
Chapter 2	REVO <sub>4</sub> crystals (RE=Y, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu)
Chapter 3	Rare earth ions doped GdVO <sub>4</sub> single crystals
Chapter 4	Growth and Characterization of (Dy, Gd) VO <sub>4</sub> single crystals
Chapter 5	Segregation phenomenon and growth instability of REVO <sub>4</sub> crystals
Chapter 6	Conclusion

## 論 文 内 容 要 旨

### Chapter 1 Introduction

希土類オルトバナジウム酸塩 (REVO<sub>4</sub>, RE: 希土類元素) はABO<sub>4</sub>型化合物に分類され, 希土類元素の持つ一連の物理的, 化学的性質を利用し光学分野への応用が盛んな物質である。例えば, Nd: YVO<sub>4</sub> 結晶は, 従来用いられているNd: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) を上回る光学特性を有することから, 半導体 (LD) 励起固体レーザー用結晶として期待されている。しかしながら, ステップファセッティング, スパイラル成長といった成長不安定性のため融液からの結晶成長が困難な物質であり, レーザー応用に必要なバルクサイズの単結晶が得られにくいことが知られている。また, Y以外のREVO<sub>4</sub>についてのバルク結晶作成もほとんど行われておらず, 不安定成長機構の解明, 屈折率に代表されるような光学基礎データが不明な点, レーザー活性種の結晶中での偏析現象が未知であるなど解決すべき課題の多い材料である。

そこで本研究では, 著しい不安定成長を示すREVO<sub>4</sub>について結晶成長現象を解明し, 融液引き上げ法によるREVO<sub>4</sub>バルク単結晶作成を試み, 以下のことを目的とした。

- (i) 各種希土類元素を添加した結晶について, 添加元素の偏析現象を調べる。

- (ii) 結晶成長界面形状に着目して不安定成長の抑制を試みる。
- (iii) 作成した結晶の結晶性及び光学特性について評価する。

## Chapter 2 REVO<sub>4</sub> crystals (RE=Y, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu)

高周波誘導加熱炉を用いた従来Czochralski (Cz) 法によるGdVO<sub>4</sub>単結晶の作成を試みたところ、大きなステップファセッティングのために結晶化率が20–30%と低い値を示した。そこで、融液界面上の温度勾配を常に急俊に保つことができるように、結晶の引き上げに伴い連続的にワークコイルの位置を変化させる連続ワークコイル移動Cz法を開発した。従来法では結晶の引き上げに依存せず常にワークコイルは一定の位置に固定されている。これに対し本法では、結晶の引き上げに伴い減少するろつぽ内の融液に呼応させ、コイルの上端をろつぽ内融液の表面の位置と一致させるように連続的に下げていく。その結果、結晶の側面に発生するステップファセッティングが非常に小さく抑えられ、結晶化率60%以上と安定な結晶成長が可能となった。

このステップファセッティングについて、ファセット面である(100)面が(001)面より原子が密につまり、(100)面の成長速度が相対的に遅くなることでファセット面として成長しやすいこと、また、固液界面における過冷却の周期的な変化がファセットの拡大に影響を与えることを考察した。

本法を他のREVO<sub>4</sub> (RE= Y, Nd, Eu, Dy, Er, Yb, Lu) 作成に適用し、いずれの場合においてもステップファセッティングの小さいバルク単結晶が得られた。DyVO<sub>4</sub>にはスパイラル成長も観察された。作成した結晶の屈折率を測定したところ、複屈折が約0.2と大きな値を示した。これは、偏光子として知られている方解石(CaCO<sub>3</sub>)よりも大きく、最も大きな複屈折を有するがバルク結晶作成が困難であるルチル(TiO<sub>2</sub>)につぐものであり、新規偏光子用材料への応用が期待される。

## Chapter 3 Rare earth ion doped GdVO<sub>4</sub> single crystals

レーザー活性種として1.06, 1.03, 1.9  $\mu\text{m}$ での発振が期待されるNd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>Tm<sup>3+</sup>を選択した。これらを添加したGdVO<sub>4</sub>単結晶作成を行い、添加物の結晶内での均質性と各結晶の光学特性について検討した。

添加元素の均質性は実効偏析係数( $k_{\text{eff}}$ )及び平衡偏析係数( $k_0$ )を算出することで評価した。

Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>全ての場合において、結晶化率が増加するに従って結晶中の添加イオン濃度が増加していくことがわかった。 $k_0$ はNd<sup>3+</sup>: 0.17, Yb<sup>3+</sup>: 0.53, Tm<sup>3+</sup>: 0.75と求められた。ここで、各イオンの半径はYb<sup>3+</sup> < Tm<sup>3+</sup> < (Gd<sup>3+</sup>) < Nd<sup>3+</sup>であるので、希土類イオンサイトへの置換はイオン半径に単純に比例しないことが明らかになった。

作成したNd : GdVO<sub>4</sub>と市販のNd : YVO<sub>4</sub>のレーザー発振特性の比較したところ、Nd : GdVO<sub>4</sub>は、発振しきい値、スロープ効率、レーザー出力いずれにおいても従来のNd : VO<sub>4</sub>より優れていることがわかった。このことから、Nd : GdVO<sub>4</sub>結晶はシングルモードマイクロチップや内部共振SHGレーザーに有利であると考えられる。また、Yb : GdVO<sub>4</sub>結晶はYb : YAGに比べて数倍大きい吸収係数、Yb:YAGと同程度の蛍光寿命を持つことがわかり、高出力・高効率LD励起マイクロチップレーザー材料として適していることがわかった。Tm : GdVO<sub>4</sub>結晶の吸収スペクトル測定の結果、波長約800nmに強くブロードな吸収が認められ、既存のGaAlAs系LDによる励起が容易であると考えられる。

## Chapter 4 Growth and characterization of (Dy, Gd) VO<sub>4</sub> single crystals

2章において見られたDyVO<sub>4</sub>のスパイラル成長は、Dy<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>やDy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>等、Dyを含む酸化物結晶に起こる現象であり、同原子価、異種原子価置換を用いたスパイラル成長抑制が報告されている。本章では、同原子価であり、かつ、スパイラル成長を示さなかったGdを添加することで(Dy, Gd) VO<sub>4</sub>結晶を作成

し、スパイラル成長に及ぼすGd置換効果の検討を行った。

(Dy<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)VO<sub>4</sub>結晶のうち、 $x=0, 0.25, 0.5, 1$ の組成において単結晶作成を行った。各結晶の格子定数はDyVO<sub>4</sub>、GdVO<sub>4</sub>を端成分として直線関係が得られた。また、スパイラル成長発生までの結晶化率はDyVO<sub>4</sub>において作成開始時からスパイラル成長が見られたのに対し、Gd置換量 $x$ の増加に従ってスパイラル抑制部分が増大した。ここで、スパイラルの有無により分類した結晶の組成を調べたところ、部位に関わらず組成は均質であった。

このようなスパイラル成長抑制効果について考察するため、るつぼからの熱輻射と結晶の吸収の関係に着目した。るつぼからの輻射ピークの最大値はウィーンの変位則から各物質の融点を使って求めることができる。これを利用して輻射ピークを求めると、 $x=0, 0.5, 1$ の時、1,328, 1,285, 1,244nmとなる。吸収スペクトルを測定したところ、DyVO<sub>4</sub>は1,300nm付近に非常に強い幅広い吸収を示したが、GdVO<sub>4</sub>では1,200nm付近に吸収が見られなかった。そこで、Dyによるるつぼからの輻射光を吸収し、スパイラル成長が誘発されること、Gd置換により輻射光の吸収を抑える効果があることがわかった。

## Chapter 5 Segregation phenomenon and growth instability of REVO<sub>4</sub> crystals

3, 4章にて求めた、Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>の $k_{\text{eff}}$ を基にREVO<sub>4</sub>中での希土類元素の偏析能力を検討した。その結果、Gdイオン近傍にピークを持つ分布をしていることがわかった。

2, 4章ではステップファセッティングは温度勾配の急峻化により減少でき、スパイラル成長はGdの添加により抑制可能であることを示した。本章では、ステップファセッティングの定量化と抑制を目的として重量変化スペクトルの解析と固液界面形状の変形を検討した。

Cz法による結晶作成は、単位時間における理想結晶重量変化と実際の重量変化を比較することにより高周波出力の値を決定することで行っている。この時の実験で得られた重量変化スペクトルをフーリエ変換したところ、ステップファセッティング発生時のものに明瞭なピークが現れた。このことは、結晶作成中にファセッティング発生を初期段階において認識可能であるとともに定量化することが可能になった。

ステップファセッティングの発生が固液界面での過冷却の周期的変化に起因することを2章で議論した。そこで、固液界面を制限することで過冷却の変化を小さくし、ステップファセッティングを抑制することを試みた。結晶作成は、Edge-defined film-fed growth (EFG) 法を用いた。この方法はダイ上部のみ融液が供給されるので固液界面の制御が容易になる。その結果、Cz法に比べてステップファセッティングの小さな結晶を作成することができた。これは、ファセッティングのきっかけとなる{101}面の発生に対し、Cz法では常に融液が供給されるが、EFG法ではダイにより制限を受けるためと考えられる。そこで、ダイ上部を凹状に変形させて作成したところ、結晶表面にステップファセッティングのない形状を制御した結晶の作成に成功した。以上より、{101}面の発生を融液中に制限することで安定した結晶成長が実現され、固液界面の変形がステップファセッティング抑制に有効であることがわかった。

## Chapter 6 Conclusion

本研究において、著しい不安定成長を示すREVO<sub>4</sub>のバルク単結晶作成を試みると共に、REVO<sub>4</sub>バルク単結晶の偏析現象及び結晶成長現象について次の点を明らかにした。

- ・ 固液界面の不安定性を温度勾配の急峻化及び結晶からの効果的な熱放散により解決した連続ワークコイル移動Cz法により、バルク単結晶を作成した。
- ・ GdVO<sub>4</sub>におけるNd, Dy, Tm, Ybの実効偏析係数を基に、REVO<sub>4</sub>結晶中ではGdイオン近傍において大きな偏析作用を示すことを明らかにした。
- ・ 不安定成長の一種であるDyVO<sub>4</sub>のスパイラル成長抑制にGdイオンの添加が有効であること、また、

スパイラル成長には赤外光の吸収が関係していること示した。

- Cz法による単結晶作成時の結晶重量変化の解析を試み、安定成長時、ステップファセッティング発生時、スパイラル成長発生時を区別することが可能となった。
- $\text{REVO}_4$ のバルク結晶に見られるステップファセッティングは固液界面での過冷却の周期的な変化により起こり、 $\{101\}$ 面の発生を制限することで、ステップファセッティングの抑制が可能であることがわかった。
- 作成した $\text{REVO}_4$ 結晶の光学特性評価の結果、特に $\text{GdVO}_4$ 及び $\text{LuVO}_4$ が偏光子用材料として、 $\text{Nd}:\text{GdVO}_4$ 結晶がLD励起マイクロチップ固体レーザー用材料として優れた特性を持つことを見出した。

## 論文審査の結果の要旨

希土類オルトバナジウム酸塩 ( $\text{REVO}_4$ , RE: 希土類元素) は光学用バルク結晶として重要であるが、ステップファセッティング、スパイラル成長といった成長不安定性のため、融液からの結晶成長が困難で光学応用に必要なバルクサイズの単結晶が得られにくいことが知られていると同時に、不安定成長機構の解明まで踏み込んだ研究例は殆どない。そこで本研究では、 $\text{REVO}_4$ における結晶成長現象の解明を目的とし、融液引き上げ法による $\text{REVO}_4$ バルク単結晶作成を試み、不安定成長の抑制や偏析現象について結晶学的見地から検討した。

$\text{REVO}_4$ のREをY, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Luと置換したものについて、温度勾配の急峻化及び結晶からの効果的な熱放散を考慮し、バルク単結晶を作成した。この結果、従来法では最大30%程度であった結晶化率が60%以上と改善され、安定な結晶成長が可能であることを示した。さらに、ステップファセッティングの完全な抑制のために、固相-液相界面での熱移動とファセットの関係について検討し、界面での過冷却の周期的な変化がファセットの拡大に影響を与えることを見出した。これに基づき、過冷却の変化が小さくなると考えられるEdge-defined film-fed growth法を適用し、ファセッティングのきっかけとなる{101}面の発生を界面を凹状に変形させて制限したところ、形状を制御した結晶の作成に成功した。このように固相-液相界面の変形がステップファセッティング抑制に有効であることが検証された。Dy $\text{VO}_4$ のみに見られたスパイラル成長については、Dyがるつぼからの輻射光を吸収することによってスパイラル成長が誘発されること、Gd置換が輻射光の吸収を抑える効果があることが示された。 $\text{REVO}_4$ の複屈折は約0.2と大きな値を示し、新規偏光子用材料への応用が期待される特性を持つことを明らかにした。

レーザー活性種3種を添加したGd $\text{VO}_4$ 単結晶を作成し、偏析係数と光学特性について検討した。 $\text{REVO}_4$ 中でのREサイトのイオン半径と偏析係数の間にはGdイオン近傍で頂点となる山なり形状の関係が存在することを示し、 $\text{REVO}_4$ 中での希土類元素の偏析能力がGdのイオン半径付近において最大となることを見出した。また、これらの結晶が優れたレーザー発振あるいは光学特性を持つことを示した。

以上本研究において、次のような新しい知見が得られた。 $\text{REVO}_4$ の結晶成長現象について、固相-液相界面での熱放散を考慮することによってバルク単結晶作成が可能であることを示した。さらに、界面を強制的に変形させることでステップファセッティングの抑制が可能であり、界面形状の制御が不安定成長の解決に有効であることを明らかにした。また、作成した結晶の中で、Gd $\text{VO}_4$ 、Lu $\text{VO}_4$ 及びNd:Gd $\text{VO}_4$ 結晶が新しい偏光子用材料あるいはLD励起マイクロチップ固体レーザー用材料として優れた特性を持つことを見出した。

以上、本研究の成果は本論文が博士論文としての内容を充分満たし、提出者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、寺田靖子提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。